

① RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

① N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 708 851

② N° d'enregistrement national :

93 09907

⑤ Int Cl⁶ : A 61 K 7/48 , 7/06 , 7/02 , 7/04 , 7/40

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 12.08.93.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 17.02.95 Bulletin 95/07.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *Société anonyme dite: L'OREAL —
FR.*

⑦② Inventeur(s) : *Forestier Serge, Hansenne Isabelle et
Petitdemange Delphine.*

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : *Bureau D.A. Casalonga Josse.*

⑤④ Composition cosmétique comprenant l'association d'un nanopigment d'oxydes métalliques et d'un ag nt
antioxydant, et son utilisation pour la protection de la peau et des cheveux.

⑤⑦ L'invention concerne une composition cosmétique
comprenant en association des nanopigments d'oxydes
métalliques choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de
cérium, de zirconium ou leurs mélanges, de diamètre
moyen inférieur à 100 nm, et un agent antioxydant choisi
parmi les polyphénols, à l'exception des esters formés à
partir de l'acide gallique et de monoalcools aliphatiques,
dans un support cosmétiquement acceptable, la composi-
tion ne contenant pas de produit ayant une activité de pe-
roxydase capable de réduire les peroxydes organiques.

Cette composition peut être utilisée pour la protection de
l'épiderme humain et des cheveux contre les rayons ultra-
violetes ou comme produit de maquillage.

FR 2 708 851 - A1



Composition cosmétique comprenant l'association d'un nanopigment d'oxydes métalliques et d'un agent antioxydant, et son utilisation pour la protection de la peau et des cheveux.

5 L'invention a pour objet une composition cosmétique comprenant, en association avec des nanopigments d'oxydes métalliques, au moins un agent antioxydant choisi parmi les polyphénols, à l'exclusion des esters formés à partir de l'acide gallique et de monoalcools aliphatiques, et son utilisation pour la protection de l'épiderme humain
10 et des cheveux et le maquillage de la peau et des cheveux

Ces nanopigments d'oxydes métalliques, particulièrement les dioxydes de titane, sont de plus en plus utilisés dans les produits pour la peau et les cheveux du fait de leurs propriétés de diffusion et de réflexion du rayonnement ultraviolet. Utilisés seuls, ils permettent
15 d'obtenir une bonne protection contre les rayons ultraviolets. Associés à de faibles concentrations de filtres organiques, ils conduisent à l'obtention de produits hautement protecteurs.

Cependant, l'exposition à la lumière des pigments d'oxydes métalliques de granulométrie inférieure à 100 nm, appelés
20 "nanopigments", peut provoquer une réaction photoinduite préjudiciable à la stabilité des compositions cosmétiques, en particulier celles qui contiennent des lipides.

L'irradiation lumineuse des compositions contenant des nanopigments d'oxydes métalliques catalyse l'oxydation des composés organiques sensibles à l'oxydation, notamment des lipides contenus
25 dans les formulations à base de nanopigments.

On observe également une instabilité à la lumière des compositions contenant des nanopigments d'oxydes métalliques, se traduisant notamment pour les oxydes de titane, par l'apparition d'une
30 couleur gris-bleuté des produits cosmétiques au contact de la lumière du jour, aussi appelé photobleuissement.

Face à ces désagréments, sont apparus sur le marché des pigments traités en surface afin de limiter le phénomène d'activité photoinduite. Ainsi, la demande de brevet WO 90/09777 propose de traiter des
35 nanopigments d'oxyde de titane par des anions phosphate. La demande

de brevet JP 03 183620 décrit des nanopigments d'oxyde de zinc traités par une association d'alumine et de silice. Ces traitements de surface visant à réduire l'activité photocatalytique ne sont toutefois pas satisfaisants et la diminution du phénomène reste insuffisante.

5 La demanderesse a découvert, de façon surprenante, que l'introduction de certains agents antioxydants dans les compositions cosmétiques contenant des nanopigments d'oxydes métalliques de granulométrie inférieure à 100 nm permet de diminuer, voire d'inhiber la peroxydation des lipides d'une part, et le photobleuissement des
10 produits cosmétiques, d'autre part.

La présente invention a donc pour objet une composition cosmétique comprenant, en association, au moins un nanopigment d'oxydes métalliques de granulométrie inférieure à 100 nm et au moins un agent antioxydant choisi parmi les polyphénols, à l'exception des
15 esters formés à partir de l'acide gallique et de monoalcools aliphatiques, dans un support cosmétiquement acceptable, la composition ne contenant pas de produit ayant une activité de peroxydase capable de réduire les peroxydes organiques.

Un autre objet de l'invention est constitué par l'utilisation de ces
20 agents antioxydants pour diminuer ou inhiber la réaction photoinduite des nanopigments d'oxydes métalliques.

L'invention a également pour objet un procédé de protection de l'épiderme humain et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet ainsi qu'un procédé de maquillage.

25 D'autres objets apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Dans le texte qui suit, on entendra par "nanopigment" un pigment de diamètre moyen inférieur à 100 nm et de préférence compris entre 5 et 50 nm.

30 Les oxydes métalliques sont choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de cérium, de zirconium ou leurs mélanges.

Les nanopigments peuvent être enrobés ou non enrobés.

Les pigments enrobés sont des pigments qui ont subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique,
35 mécano-chimique et/ou mécanique avec des composés tels que décrits

par exemple dans Cosmetics & Toiletries, Février 1990, Vol. 105, p. 53-64, tels que des aminoacides, de la cire d'abeille, des acides gras, des alcools gras, des tensio-actifs anioniques, des lécithines, des sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, des alcoxydes métalliques (de titane ou d'aluminium), du polyéthylène, des silicones, des protéines (collagène, élastine), des alcanolamines, des oxydes de silicium, des oxydes métalliques ou de l'hexamétaphosphate de sodium, de polyols, d'huiles perfluorées.

Les pigments enrobés sont plus particulièrement des oxydes de titane enrobés :

- de silice tels que le produit "SUNVEIL" de la société IKEDA,
- de silice et d'oxyde de fer tel que le produit "SUNVEIL F" de la société IKEDA,
- de silice et d'alumine tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SA" et "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 SA" de la société TAYCA, "TIOVEIL" de la société TIOXIDE,
- d'alumine tels que les produits "TIPAQUE TTO-55 (B)" et "TIPAQUE TTO-55 (A)" de la société ISHIHARA, et "UVT 14/4" de la société KEMIRA,
- d'alumine et de glycérine tel que le produit "UV TITAN M212" de la société KEMIRA,
- d'alumine et de stéarate d'aluminium tels que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 T" de la société TAYCA,
- d'alumine et de laurate d'aluminium tels que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 S" de la société TAYCA,
- d'oxyde de fer et de stéarate de fer tels que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 100 F" de la société TAYCA,
- d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc tels que le produit "BR 351" de la société TAYCA,
- de silice, d'alumine et de silicone tels que les produits "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 SAS" et "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 SAS" de la société TAYCA,
- de silice, d'alumine et de perfluoropolyméthylisopropyléther tel que le produit "TiO₂ VF-25-3" de la société TOSHIKI,

- de silice, d'alumine, de stéarate d'aluminium et de silicone tels que le produit "STT-30-DS" de la société TITAN KOGYO,
- d'alumine et de silicone tels que les produits "TIPAQUE TTO-55 (S)" de la société ISHIHARA, et "UV TITAN M262 de la société KEMIRA
- de triéthanolamine tels que le produit "STT-65-S" de la société TITAN KOGYO,
- d'acide stéarique tels que le produit "TIPAQUE TTO-55 (C)" de la société ISHIHARA,
- d'hexamétaphosphate de sodium tels que le produit "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 150 W" de la société TAYCA.

On peut utiliser également les associations de nanopigments d'oxyde de titane enrobés ou non enrobés rendus dispersibles dans l'eau par un traitement hydrophile ou dispersibles dans les huiles par un traitement hydrophobe telles que celles décrites dans la demande de brevet européen 456460.

On peut également citer les mélanges d'oxydes métalliques, notamment de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium, dont le mélange équipondéral de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium enrobés de silice, vendu par la société IKEDA sous la dénomination "SUNVEIL A", ainsi que le mélange de dioxyde de titane et de dioxyde de zinc enrobés d'alumine, de silice et de silicone tel que le produit "M 261" vendu par la société KEMIRA ou enrobés d'alumine, de silice et de glycérine tel que le produit "M 211" vendu par la société KEMIRA.

Les oxydes de titane non enrobés sont par exemple vendus par la société TAYCA sous les dénominations commerciales "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 500 B" ou "MICROTITANIUM DIOXIDE MT 600 B", par la société DEGUSSA sous la dénomination "P 25", par la société WACKHERR sous la dénomination "Oxyde de titane transparent PW", par la société MIYOSHI KASEI sous la dénomination "UFTR", par la société TOMEN sous la dénomination "ITS".

Les oxydes de zinc non enrobés sont par exemple vendus par la société SUMITOMO sous la dénomination "ULTRA FINE ZINC

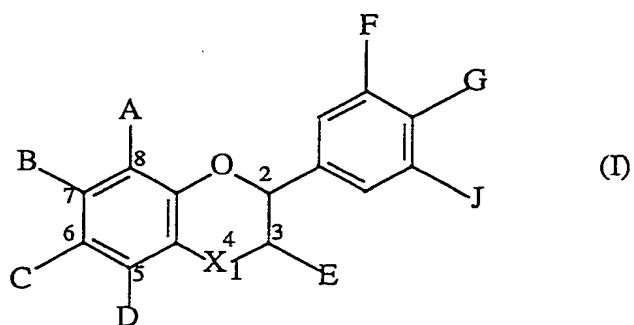
OXIDE POWDER", par la société PRESERSE sous la dénomination "FINEX 25", par la société IKEDA sous la dénomination "MZO-25" ou par la société SUNSMART sous la dénomination "Z-COTE".

L'oxyde de cérium non enrobé est vendu sous la dénomination "COLLOIDAL CERIUM OXIDE" par la société RHONE POULENC.

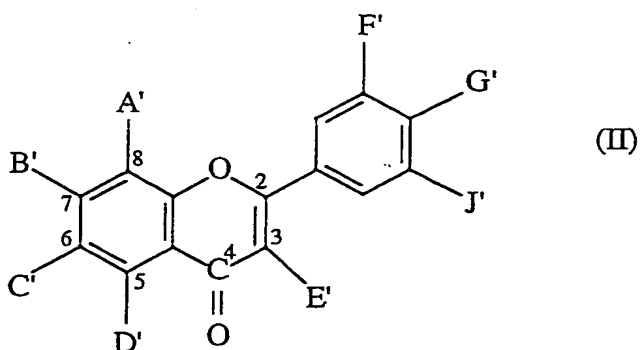
Selon l'invention, les nanopigments d'oxyde de titane, enrobés ou non enrobés, sont particulièrement préférés.

Les polyphénols utilisables selon l'invention sont des composés contenant au moins un cycle aromatique diphénolique, les groupements phénols pouvant être éventuellement étherifiés ou estérifiés, à l'exception des esters formés à partir de l'acide gallique et de monoalcools aliphatiques.

Parmi les polyphénols utilisables dans le cadre de l'invention, on citera notamment les flavonoïdes répondant à la formule générale (I) :

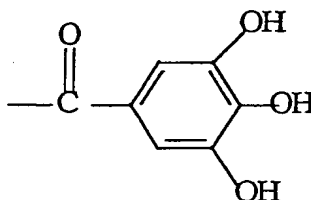


ou (II) :



dans lesquelles A, B, C, D, F, G et J, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy; et

E représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy ou OR, R représentant :



X_1 représente $-CH_2-$, $-CO-$ ou $-CHOH-$, au moins deux des radicaux A, B, C, D ou au moins deux des radicaux F, G, J désignant un groupe hydroxy,

A', C' et D', indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy ou méthoxy;

E' représente un atome d'hydrogène ou OR, où R représente le reste d'un sucre de formule R OH;

B', F', G' et J', indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy, méthoxy ou 2-hydroxyéthoxy, au moins deux des radicaux A', B', C', D' ne désignant pas un atome d'hydrogène ou au moins un des radicaux F', G', J' ne désignant pas un atome d'hydrogène.

Parmi les sucres R OH, on peut citer le rutinose.

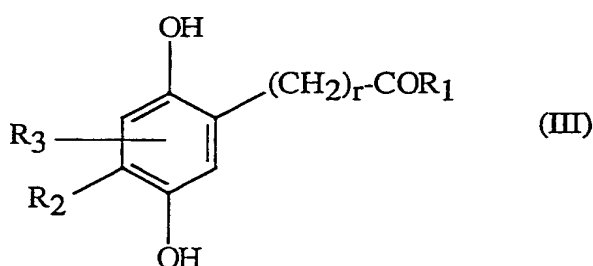
Les composés de formule (I) et (II) sont connus. Ils peuvent être obtenus notamment selon les procédés décrits dans "The Flavonoids" Harborne J.B., Mabry T.J., Helga Mabry, 1975, pages 1 à 45.

Parmi les flavonoïdes utilisables selon l'invention, on citera notamment la taxifoline, la catéchine, l'épicatéchine, la gallocatéchine, l'épigallocatéchine, le gallate d'épicatéchine, le gallate d'épigallocatéchine, l'ériodictyol, la naringénine, la rutine, la chrysine, la tangérétine, la lutéoline, la quercétine, la fisétine, le kaëmpférol et la galangine.

Parmi les polyphénols utilisables dans le cadre de l'invention, on citera également des polyphénols tels que l'acide carnosique et le carnosol qui peuvent être extraits par exemple du romarin soit par

extraction suivie d'une distillation (Chang et al. JOSC, Vol. 61, n° 6, Juin 1984), soit par une extraction par un solvant polaire tel que l'éthanol précédée par une extraction à l'aide d'un solvant non polaire tel que l'hexane pour éliminer les substances odorantes, comme décrit dans la demande de brevet EP-307 626.

Les polyphénols utilisables peuvent également être choisis parmi les acides (2,5-dihydroxyphényl)alkylcarboxyliques de formule (III) et leurs dérivés (notamment esters et amides) :



dans laquelle

R_1 représente un groupe hydroxy, amino de formule $-N \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}$,

alcényloxy dont le radical alcényle est linéaire ou ramifié en C_2-C_{20} ou alcoxy dont le radical alkyle est linéaire ou ramifié en C_1-C_{20} et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements hydroxy ou alcoxy,

R' et R'' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{20} , hydroxyalkyle en C_2-C_6 ou polyhydroxyalkyle en C_3-C_6 , ou bien R' et R'' forment ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle,

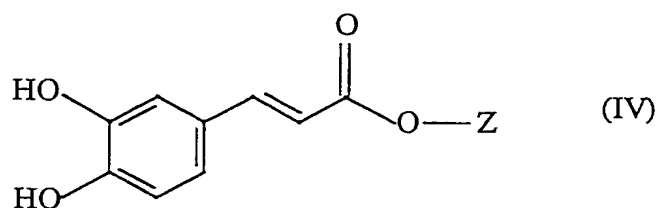
r est un nombre, y compris zéro, tel que la chaîne $-(CH_2)_r-COR_1$ comporte au plus 21 atomes de carbone,

R_2 et R_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 , R_2 pouvant représenter en outre un alcoxy en C_1-C_4 .

Les composés de formule (III) sont connus ou peuvent être

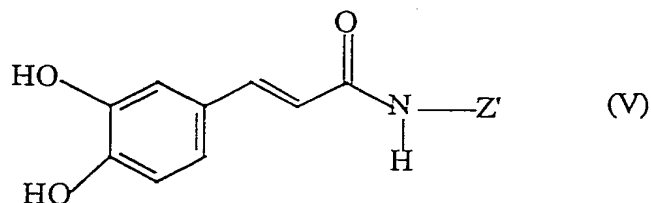
préparés selon des méthodes connues, par exemple analogues à celles décrites dans les brevets FR-2 400 358 et FR-2 400 359.

Parmi les polyphénols utilisables selon l'invention on citera également les esters ou amides de l'acide caféique. Parmi les esters de l'acide caféique, on peut mentionner notamment les composés de formule (IV) :



dans laquelle Z représente un radical alkyle en C_1-C_8 , par exemple méthyle, ou le reste d'un phytol.

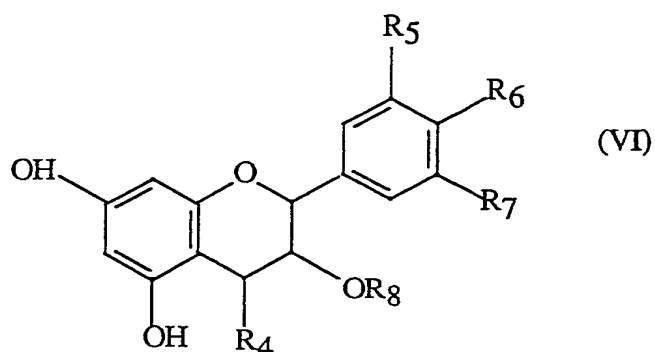
Parmi les amides de l'acide caféique, on peut citer notamment les composés de formule (V) :



dans laquelle Z' représente un radical alkyle en C_1-C_8 , en particulier en C_6-C_8 .

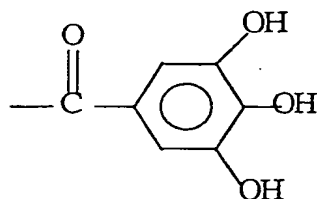
Les composés de formule (IV) ou (V) sont connus ou peuvent être préparés selon les méthodes connues.

Parmi les polyphénols utilisables selon l'invention, on citera également les oligomères procyanidoliques formés d'au moins un dimère, trimère ou tétramère ayant un motif élémentaire correspondant à la formule :



dans laquelle R_4 est un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy et R_5 , R_6 , R_7 représentent un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy ou un groupe méthoxy et R_8 représente un atome d'hydrogène ou un groupement :

15



De tels composés sont connus, notamment par J. MASQUELIER, Parfums, Cosmétiques et Aromes, n° 95 (1990), pages 89-97 et par le brevet américain US 4 797 421. Ces oligomères peuvent être extraits de végétaux tels que :

25

- les feuilles de vigne rouge (produit vendu sous le nom commercial de "OPC PRECIPITES VIGNE ROUGE" par la société "ADF CHIMIE"),

30

- les pépins de raisin (produits vendus sous les noms commerciaux de "OPC DE RAISINS LYOPHILISES" par la société "ADF CHIMIE" et "OPC DE PEPINS DE RAISINS" par la société "ADF CHIMIE",

35

- un mélange de feuilles de vigne rouge et de pépins de raisin (produit vendu sous le nom commercial de "OPC NEBULISES T 20

VIGNE ROUGE/RAISIN" par la société "ADF CHIMIE"),

- l'écorce de pin,

- un mélange écorce de pin et pépins de raisin (produit vendu sous le nom commercial de "BIOFLAVANES" par la société "DRT"),

5 - les bractées de tilleul (produit vendu sous le nom commercial de "OPC PRECIPITES TILLEUL" par la société "ADF CHIMIE"),

- les feuilles de noisetier,

- l'écorce de quinquina,

10 - les fleurs d'aubépine (produit vendu sous le nom commercial de "OPC PRECIPITES AUBEPINE" par la société "ADF CHIMIE"),

- la racine de rhubarbe.

Un procédé de préparation de ces oligomères est également décrit dans la demande de brevet EP 384 796.

15 On peut citer également l'acide tannique qui est présent notamment dans l'extrait de noix d'Alep dont la préparation est décrite dans la demande de brevet européen EP 496 173. Un extrait de noix d'Alep est vendu sous la dénomination "SUPEXTRAT" par la société SOCHIBO.

20 La concentration en nanopigments d'oxydes métalliques dans la composition cosmétique selon l'invention est comprise entre 0,1 et 20% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence entre 0,25 et 15%.

25 La concentration en agents antioxydants choisis parmi les polyphénols, à l'exclusion des esters formés à partir de l'acide gallique et de monoalcools aliphatiques, dans la composition cosmétique selon l'invention est comprise entre 0,01 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 La composition cosmétique de l'invention peut être utilisée comme composition protectrice de l'épiderme humain ou des cheveux contre les rayons ultraviolets, comme composition antisolaire ou comme produit de maquillage.

35 Cette composition peut se présenter en particulier sous forme de lotion, de lotion épaissie, de gel, de dispersion vésiculaire, de crème, de lait, de poudre, de bâtonnet solide et éventuellement être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse ou de

spray.

Elle peut contenir les adjuvants cosmétiques habituellement utilisés tels que des corps gras, des solvants organiques, des silicones, des épaississants, des adoucissants, des filtres solaires UV-A et UV-B, des agents anti-mousses, des agents hydratants, des parfums, des conservateurs, des tensio-actifs, des charges, des séquestrants, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, ou leurs mélanges, des propulseurs, des agents alcalinisants ou acidifiants, des colorants, des pigments d'oxydes métalliques de granulométrie comprise entre 100 nm et 20 000 nm comme les oxydes de fer, ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique.

Les filtres solaires UVA et ou UVB peuvent être hydrophiles ou lipophiles et choisis de préférence parmi les dérivés cinnamiques tels que par exemple le p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle, les dérivés salicyliques comme par exemple le salicylate de 2-éthylhexyle et le salicylate d'homomenthyle, les dérivés du camphre comme par exemple l'acide benzène 1,4 [di(3-méthylidène campho-10-sulfonique)], le 3(4-méthylbenzylidène)camphre, les dérivés de triazine tels que la 2,4,6-tris [p-(2'-éthylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino] 1,3,5-triazine, les dérivés de la benzophénone tels que la 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone et l'acide 2-hydroxy 4-méthoxybenzophénone 5-sulfonique, les dérivés du benzimidazole tels que l'acide benzène 1,4-di(benzimidazole 2-yl-5-sulfonique), les dérivés du benzotriazole tels que le 2 (2-hydroxy 5-méthylphényl) benzotriazole, les dérivés du dibenzoylméthane tels que le 4-ter-butyl 4'-méthoxydibenzoylméthane, les dérivés de β - β -diphénylacrylate tels que le α -cyano- β - β -diphénylacrylate de 2-éthylhexyle, l'acide paraaminobenzoïque et ses dérivés comme par exemple le paradiméthylaminobenzoate d'octyle, l'antranilate de menthyle, les polymères filtres et silicones filtres décrits dans la demande WO-93-04665.

Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, le propylène glycol, la glycérine et le sorbitol.

Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leur mélange, des acides gras, des esters d'acides gras, des alcools

gras, de la vaseline, de la paraffine, de la lanoline, de la lanoline hydrogénée, de la lanoline acétylée.

5 Les huiles sont choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment l'huile de palme hydrogénée, l'huile de ricin hydrogénée, l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, l'huile de Purcellin, les huiles de silicone et les isoparaffines.

10 Les cires sont choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse. On peut citer notamment les cires d'abeille, les cires de Carnauba, de Candelila, de canne à sucre, du Japon, les ozokérites, la cire de Montan, les cires microcristallines, les paraffines, les cires et résines de silicone.

15 Les esters d'acides gras sont par exemple le myristate d'isopropyle, l'adipate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le palmitate d'octyle, les benzoates d'alcools gras en C_{12} - C_{15} ("FINSOLV TN" de FINETEX), l'alcool myristique oxypropyléné à 3 moles d'oxyde de propylène ("WITCONOL APM" de WITCO), les triglycérides d'acides caprique et caprylique ("MIGLYOL 812" de HULS).

20 La composition cosmétique selon l'invention peut aussi contenir des épaississants qui peuvent être choisis parmi :

- les dérivés de cellulose tels que l'hydroxyéthylcellulose, la méthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose et la carboxyméthylcellulose;

25 - la gomme de caroube, la gomme de guar, la gomme de guar quaternisée vendue sous la dénomination "JAGUAR C-13-S" par la Société MEYHALL, la gomme d'hydroxypropylguar, la gomme de xanthane;

- les acides polyacryliques réticulés tels que les "CARBOPOLS" de la Société GOODRICH;

30 - les polymères poly(méth)acrylates de glycéryle, vendus sous les dénominations "HISPAGEL" ou "LUBRAGEL" par les Sociétés HISPANO QUIMICA ou GUARDIAN;

35 - les polymères et copolymères réticulés d'acrylamide, vendus sous les dénominations "PAS 5161" ou "BOZEPOL C" par la Société HOECHST, "SEPIGEL 305" par la Société SEPPIC, "SALCARE SC92"

par la Société ALLIED COLLOIDS; ou encore

- les homopolymères réticulés de chlorure de méthacryloyloxy-éthyltriméthylammonium, vendus sous la référence "SALCARE SC95" par la Société ALLIED COLLOIDS.

5 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection de l'épiderme humain contre les rayons UV ou comme composition antisolaire, elle peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, ou encore sous forme d'émulsion telle qu'une crème ou un lait, sous
10 forme de gel, de bâtonnet solide ou de mousse aérosol. Les émulsions peuvent contenir en outre des agents tensio-actifs anioniques, non-ioniques, cationiques ou amphotères.

15 Elle peut se présenter aussi sous forme de dispersion vésiculaire de lipides amphiphiles ioniques ou non-ioniques, préparée selon des procédés connus. On peut, par exemple, faire gonfler les lipides dans une solution aqueuse pour former des sphérules dispersées dans le milieu aqueux comme décrit dans l'article BANGHAM,
20 STANDISH & WATKINS, J. Mol. Biol., 13, 238 (1965) ou dans les brevets FR-2 315 991 et 2 416 008 de la demanderesse.

20 Lorsque la composition cosmétique selon l'invention est utilisée pour la protection des cheveux, elle peut se présenter sous forme de shampoing, de lotion, de gel ou de composition à rincer, à appliquer avant ou après shampoing, avant ou après coloration ou décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, de lotion ou gel
25 coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou de décoloration des cheveux.

30 Lorsque la composition est utilisée comme produit de maquillage des cils, des sourcils, de la peau, des ongles ou des cheveux, tel que crème de traitement de l'épiderme, fond de teint, bâton de rouge à lèvres, fard à paupières, fard à joues, ligneur encore appelé "eye-liner", mascara, vernis à ongles ou gel colorant, elle peut se présenter sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse, comme des émulsions huile-dans-eau ou eau-dans-huile, des suspensions, ou
35 encore des gels.

L'invention a également pour objet un procédé de protection de l'épiderme humain et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet ainsi qu'un procédé de maquillage consistant à appliquer sur ces matières kératiniques une quantité efficace de la composition cosmétique ci-dessus.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'un agent antioxydant choisi parmi les polyphénols, à l'exclusion des esters formés à partir de l'acide gallique et de monoalcools aliphatiques, pour diminuer ou inhiber la réaction photoinduite des nanopigments d'oxydes métalliques exposés à la lumière, ces oxydes métalliques étant choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de cérium, de zirconium, ou leurs mélanges, ayant un diamètre moyen inférieur à 100 nm et de préférence compris entre 5 et 50 nm.

L'invention sera mieux illustrée par les exemples non limitatifs suivants.

Exemple 1 : Crème solaire***Emulsion huile-dans-eau***

5	- Mélange (80/20) d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "SINNOWAX AO" par la Société HENKEL	7	g
	- Mono et distéarate de glycérol (40/50)	2	g
	- Alcool cétylique	1,5	g
10	- Huile de silicone DC 200-350 est vendu par la Société DOW CORNING	1,5	g
	- Huile de vaseline	15	g
	- OPC de pépins de raisins vendu par la Société SARPAP	0,3	g
15	- Oxyde de titane enrobé d'alumine et de stéarate d'aluminium vendu sous la dénomination "MICRO TITANIUM DIOXIDE MT 100T" par la Société TAYCA	4	g
	- Glycérine	20	g
	- Conservateurs, parfum qs		
	- Eau qsp	100	g

20 Exemple 2 : Crème solaire***Emulsion eau-dans-huile***

25	- Hydroxy stéarate de sorbitane et de glycérol oxyéthyléné à 2,5 moles d'oxyde d'éthylène et oxypropyléné à 1,5 mole d'oxyde de propylène vendu sous la dénomination "ARLACEL 780" par la Société ICI	5	g
	- Huile de vaseline	20	g
	- Extrait de noix d'Alep vendu sous la dénomination "SUPEXTRAT" par la Société SOCHIBO	1	g
30	- Oxyde de titane enrobé d'oxyde de fer et de stéarate de de fer vendu sous la dénomination "MT 100 F" par la Société TAYCA	10	g
	- Sulfate de magnésium	0,7	g
	- Glycérine	5	g
	- Conservateurs qs		
35	- Eau qsp	100	g

Exemple 3 : Crème solaire**Gel crème**

5	- Copolymère d'acide acrylique/acrylate d'alkyle C ₁₀ -C ₃₀ réticulé vendu sous la dénomination "PEMULEN TR1" par la Société GOODRICH	0,4	g
	- Huile de vaseline	15	g
10	- "OPC NEBULISES T20 VIGNE ROUGE/RAISIN" de la société ADF CHIMIE	0,7	g
	- Oxyde de titane vendu sous la dénomination "P25" par la Société DEGUSSA	6,5	g
	- Glycérine	2	g
	- Conservateurs	qs	
15	- Eau	qsp	100 g

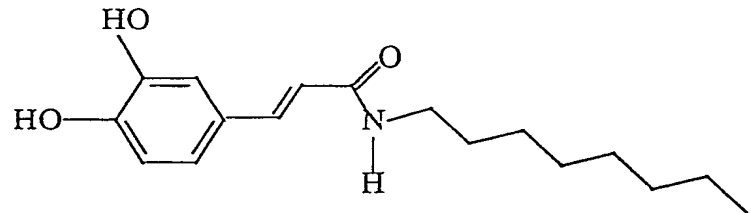
Exemple 4 : Crème solaire**Emulsion huile-dans-eau**

20	- Mélange (80/20) d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination "SINNOWAX AO" par la Société HENKEL	7	g
	- Mono et distéarate de glycérol (40/50)	2	g
	- Alcool cétylique	1,5	g
25	- Huile de silicone DC 200-350 cst vendu par la Société DOW CORNING	1,5	g
	- Huile de vaseline	15	g
	- Catéchine	0,5	g
30	- Oxyde de titane enrobé d'alumine et de stéarate d'aluminium vendu sous la dénomination "MICRO TITANIUM DIOXIDE MT 100T" par la Société TAYCA	5	g
	- Glycérine	20	g
	- Conservateurs, parfum	qs	
35	- Eau	qsp	100 g

Exemple 5 : Crème solaire***Emulsion huile-dans-eau***

	- Mélange (80/20) d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination		
5	"SINNOWAX AO" par la Société HENKEL	7	g
	- Mono et distéarate de glycérol (40/50)	2	g
	- Alcool cétylique	1,5	g
	- Huile de silicone DC 200-350 cst vendu par la		
10	Société DOW CORNING	1,5	g
	- Huile de vaseline	15	g
	- Kaempférol	0,5	g
	- Oxyde de titane enrobé d'alumine et de stéarate d'aluminium vendu sous la dénomination "MICRO		
15	TITANIUM DIOXIDE MT 100T" par la Société TAYCA	5	g
	- Glycérine	20	g
	- Conservateurs, parfum qs		
	- Eau qsp	100	g
20			

Exemple 6 : Crème solaire***Emulsion huile-dans-eau***

- Mélange (80/20) d'alcool cétylstéarylique et d'alcool
cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde
5 d'éthylène vendu sous la dénomination
"SINNOWAX AO" par la Société HENKEL 7 g
 - Mono et distéarate de glycérol (40/50) 2 g
 - Alcool cétylique 1,5 g
 - Huile de silicone DC 200-350 cst vendu par la
10 Société DOW CORNING 1,5 g
 - Huile de vaseline 15 g
 - Polyphénol dérivé de l'acide caféique de formule :
- 

0,5 g
- Oxyde de titane enrobé d'alumine et de stéarate d'aluminium
vendu sous la dénomination "MICRO TITANIUM DIOXIDE
20 MT 100T" par la Société TAYCA 5 g
 - Glycérine 20 g
 - Conservateurs, parfum qs
 - Eau qsp 100 g

Exemple 7 : Crème solaire***Emulsion huile-dans-eau***

5	- Mélange (80/20) d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination SINNOWAX AO par la société HENKEL	7	g
	- Mono et distéarate de glycérol (40/50)	2	g
10	- Alcool cétylique	1,5	g
	- Huile de silicone DC 200-350 cst vendue par la société DOWCORNING	1,5	g
	- Huile de vaseline	15	g
	- 3-(4-méthyl benzylidène)2-camphre vendu sous la dénomination Eusolex 6300 par la société MERCK	4	g
15	- Oxyde de titane vendu sous la dénomination P 25 par la Société DUGUSSA	2	g
	- OPC de pépins de raisins de la société ADF CHIMIE	0,25	g
	- Glycérine	20	g
20	- Conservateurs, parfums qs		
	- Eau qsp	100	g

Exemple 8 : Crème solaire***Emulsion huile-dans-eau***

5	- Mélange (80/20) d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination SINNOWAX AO par la société HENKEL	7	g
	- Mono et distéarate de glycérol (40/50)	2	g
10	- Alcool cétylique	1,5	g
	- Huile de silicone DC 200-350 cst vendue par la société DOWCORNING	1,5	g
	- Huile de vaseline	15	g
	- p-méthoxycinnamate de 2-éthylhexyle (Parsol MCX)	5	g
15	- Extrait de noix d'Alep vendu sous la dénomination SUPEXTRAT par la société SOCHIBO	0,25	g
	- Oxyde de zinc vendu sous la dénomination "Ultrafine Zinc Oxide Powder" par la société SUMITOMO	1	g
	- Glycérine	20	g
	- Conservateurs, parfum	qs	
	- Eau	qsp	100 g

**MODE OPERATOIRE GENERAL
DE PREPARATION DES EMULSIONS
HUILE-DANS-L'EAU DES EXEMPLES 1, 4, 5, 6, 7 et 8**

5 Le pigment est dispersé sous agitation dans la phase grasse contenant éventuellement les filtres préalablement chauffée à 70°C. La dispersion ainsi obtenue est versée sous agitation dans la phase aqueuse chaude (70°C) contenant la glycérine.

10 On laisse refroidir et on ajoute vers 40°C le polyphénol, les conservateurs et éventuellement le parfum.

On laisse revenir à température ambiante sous agitation lente.

15

**MODE OPERATOIRE DES PREPARATION
DE L'EMULSION *EAU-DANS-L'HUILE*
DE L'EXEMPLE 2**

20

La phase grasse contenant l'Arlacel 780 et l'huile de vaseline est chauffée à 75°C sous agitation. On ajoute sous agitation le dioxyde de titane.

25

La phase aqueuse contenant le sulfate de magnésium, la glycérine et les conservateurs est chauffée à 75°C puis versée sous agitation dans la phase grasse maintenue à 70-80°C.

30

On laisse refroidir et on ajoute, vers 50°C, l'extrait de noix d'Alep dispersé dans le minimum d'eau.

On laisse revenir à température ambiante sous agitation lente.

35

**MODE OPERATOIRE DE PREPARATION
DU GEL/CREME
DE L'EXEMPLE 3**

5

Les conservateurs sont dissous dans le mélange d'eau et de glycérine préalablement chauffé à 80°C.

On ajoute, sous agitation, le Pemulen TR1.

10

L'oxyde de titane est dispersé dans l'huile de vaseline. Cette dispersion est ajoutée, sous agitation, à la phase aqueuse obtenue ci-dessus.

15

Le mélange est amené à pH par addition de triéthanolamine, puis refroidit vers 40°C. On ajoute l'extrait de thé vert puis on laisse revenir à température ambiante sous agitation.

REVENDICATIONS

1. Composition cosmétique caractérisée par le fait qu'elle comprend, en association dans un support cosmétiquement acceptable, au moins un nanopigment d'oxydes métalliques choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de cérium, de zirconium ou leurs mélanges, de diamètre moyen inférieur à 100 nm, et au moins un agent antioxydant choisi parmi les polyphénols, à l'exception des esters formés à partir de l'acide gallique et de monoalcools aliphatiques, la composition ne contenant pas de produit ayant une activité de peroxydase capable de réduire les peroxydes organiques.

2. Composition cosmétique selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les nanopigments d'oxydes métalliques ont un diamètre moyen compris entre 5 et 50 nm.

3. Composition cosmétique selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que l'oxyde métallique est un oxyde de titane.

4. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les nanopigments d'oxydes métalliques sont des pigments non enrobés.

5. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les nanopigments d'oxydes métalliques sont des pigments enrobés ayant subi un ou plusieurs traitements de surface de nature chimique, électronique, mécano-chimique ou mécanique avec des composés choisis parmi les aminoacides, la cire d'abeille, les acides gras, les alcools gras, les polyols, les tensio-actifs anioniques, les lécithines, les sels de sodium, potassium, zinc, fer ou aluminium d'acides gras, l'hexamétaphosphate de sodium, les alcoxydes métalliques, le polyéthylène, les huiles perfluorées, les silicones, les protéines, les alcanolamines, les oxydes de silicium et les oxydes métalliques.

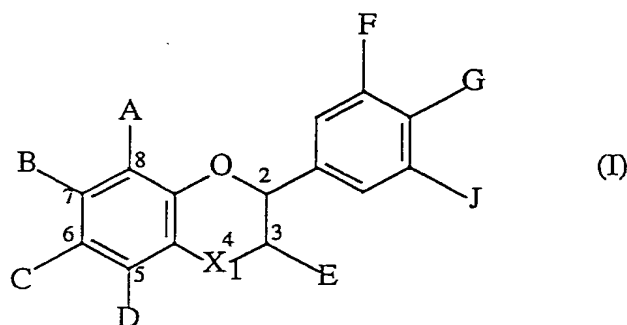
6. Composition cosmétique selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les nanopigments d'oxydes métalliques enrobés sont des pigments d'oxydes de titane enrobés de silice, de silice et d'alumine, de silice et d'oxyde de fer, d'alumine, d'alumine et de silicone, d'alumine et de stéarate d'aluminium, d'alumine et de laurate

d'aluminium, d'alumine et de glycérine, d'oxyde de fer et de stéarate de fer, d'oxyde de zinc et de stéarate de zinc, de silice, d'alumine et de silicone, de silice, d'alumine et de stéarate d'aluminium et de silicone, de silice, d'alumine et de perfluoropolyméthylisopropyléther, de triéthanolamine, d'acide stéarique ou d'hexamétaphosphate de sodium.

7. Composition cosmétique selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les nanopigments d'oxydes métalliques enrobés sont des mélanges de dioxyde de titane et de dioxyde de cérium enrobés de silice ou des mélanges de dioxyde de titane et de dioxyde de zinc enrobés d'alumine, de silice et de silicone ou enrobés d'alumine, de silice et de glycérine.

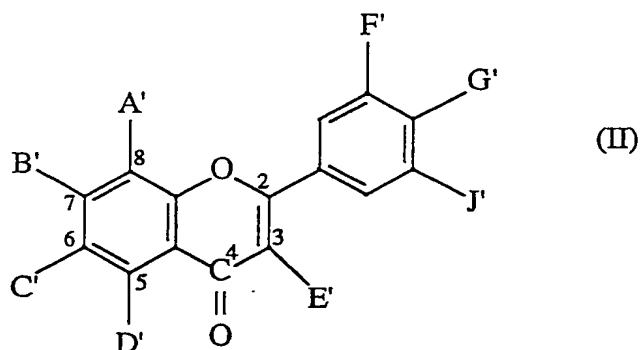
8. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que les polyphénols sont choisis parmi :

a) les flavonoïdes répondant à la formule générale (I) :



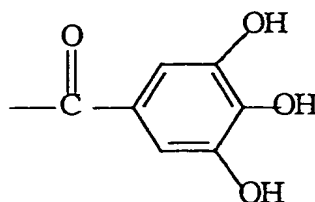
ou (II) :

ou (II) :



dans lesquelles A, B, C, D, F, G et J, indépendamment l'un de l'autre,

représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy; et
E représente un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy ou OR, R
représentant



X_1 représente $-\text{CH}_2-$, $-\text{CO}-$ ou $-\text{CHOH}-$, au moins deux des radicaux A, B, C, D ou au moins deux des radicaux F, G, J désignant un groupe hydroxy,

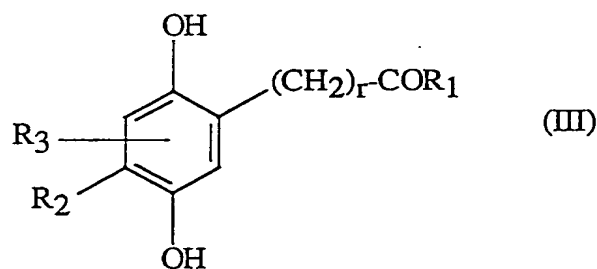
A', C' et D', indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy ou méthoxy;

E' représente un atome d'hydrogène, ou OR, où R représente le reste d'un sucre de formule R OH;

B', F', G' et J', indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy, méthoxy ou 2-hydroxyéthoxy, au moins deux des radicaux A', B', C', D' ne désignant pas un atome d'hydrogène ou au moins un des radicaux F', G', J' ne désignant pas un atome d'hydrogène;

b) l'acide carnosique et le carnosol;

c) les acides (2,5-dihydroxyphényl)alkylcarboxyliques de formule (III) et leurs dérivés, notamment esters et amides :



dans laquelle

R_1 représente un groupe hydroxy, amino de formule $-N \begin{matrix} \nearrow R' \\ \searrow R'' \end{matrix}$,

alcényloxy dont le radical alcényle est linéaire ou ramifié en C_2-C_{20} ou
 5 alcoxy dont le radical alkyle est linéaire ou ramifié en
 C_1-C_{20} et éventuellement substitué par un ou plusieurs groupements
 hydroxy ou alcoxy,

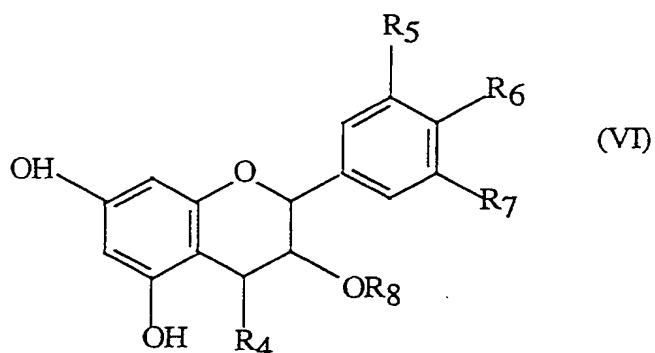
R' et R'' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome
 d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_{20} , hydroxyalkyle en C_2-C_6 ou
 10 polyhydroxyalkyle en C_3-C_6 , ou bien R' et R'' forment ensemble, avec
 l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un hétérocycle,

r est un nombre, y compris zéro, tel que la chaîne $-(CH_2)_r-COR_1$
 comporte au plus 21 atomes de carbone,

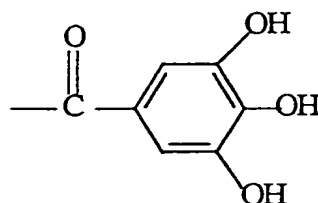
R_2 et R_3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome
 15 d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1-C_4 , R_2 pouvant représenter en
 outre un alcoxy en C_1-C_4 ;

d) les esters ou amides de l'acide caféique;

e) les oligomères procyanidoliques formés d'au moins un dimère,
 trimère ou tétramère ayant un motif élémentaire correspondant à la
 20 formule :



dans laquelle R_4 est un atome d'hydrogène ou un groupe hydroxy et R_5 ,
 R_6 , R_7 représentent un atome d'hydrogène, un groupe hydroxy ou un
 groupe méthoxy, et R_8 représente un atome d'hydrogène ou un
 35 groupement



5

f) l'acide tannique.

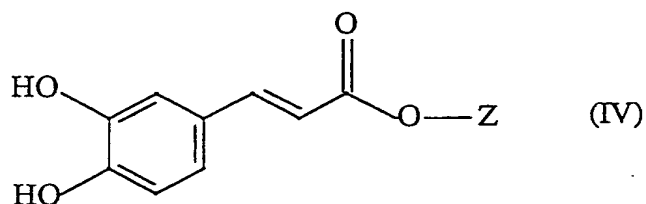
10

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que les flavonoïdes sont choisis parmi la taxifoline, la catéchine, l'épicatéchine, la gallocatéchine, l'épigallocatéchine, le gallate d'épicatéchine, le gallate d'épigallocatéchine, l'ériodictyol, la naringénine, la rutine, la chrysine, la tangerétine, la lutéoline, la quercétine, la fisétine, le kaëmpférol et la galangine.

15

10. Composition cosmétique selon la revendication 8, caractérisée en ce que les esters de l'acide caféique sont choisis parmi les composés de formule (IV) :

20

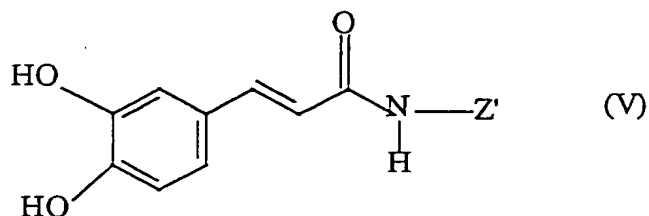


25

dans laquelle Z représente un radical alkyle en C₁-C₈ ou le reste d'un phytol.

11. Composition cosmétique selon la revendication 8, caractérisée en ce que les amides de l'acide caféique sont choisis parmi les composés de formule (V) :

5



dans laquelle Z' représente un radical alkyle en C₁-C₈.

10

12. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que la concentration en nanopigments d'oxydes métalliques dans la composition cosmétique est comprise entre 0,1 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence entre 0,25 et 15%.

15

13. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que la concentration en agents antioxydants choisis parmi les polyphénols, à l'exclusion des esters formés à partir de l'acide gallique et de monoalcools aliphatiques, dans la composition est comprise entre 0,01 et 3% en poids par rapport au poids total de la composition.

20

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de lotion, lotion épaissie, gel, dispersion vésiculaire, crème, lait, poudre, bâtonnet solide, mousse ou spray.

25

15. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre au moins un adjuvant cosmétique choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les silicones, les épaississants, les adoucissants, les filtres solaires UV-A et UV-B, les agents antimousses, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les tensio-actifs, les charges, les séquestrants, les polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, les propulseurs, les agents alcalinisants ou acidifiants, les colorants et les pigments d'oxydes métalliques de granulométrie comprise entre 100 nm et 20 000 nm.

30

16. Composition cosmétique selon la revendication 15,

35

5 caractérisée par le fait que les filtres solaires sont choisis parmi les cinnamates, les salicylates, les dérivés du benzylidène camphre, les dérivés de triazine, les dérivés de la benzophénone, les dérivés du benzimidazole, les dérivés du benzotriazole, les dérivés du dibenzoylméthane, les dérivés de β , β -diphénylacrylate, l'acide p-aminobenzoïque et ses dérivés, l'anthranilate de menthyle, les polymères filtres et les silicones filtres.

10 17. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, constituant une composition protectrice de l'épiderme humain contre les rayons ultraviolets ou antisolaire, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme d'émulsion, de dispersion vésiculaire, de gel, de bâtonnet solide ou de mousse aérosol.

15 18. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 pour la protection des cheveux contre les rayons ultraviolets, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de shampooing, de lotion, de gel ou composition à rincer, à appliquer avant, ou après shampooing, avant ou après coloration ou 20 décoloration, avant, pendant ou après permanente ou défrisage, sous forme de lotion ou de gel coiffants ou traitants, de lotion ou gel pour le brushing ou la mise en plis, de laque pour cheveux, de composition de permanente ou de défrisage, de coloration ou de décoloration des cheveux.

25 19. Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 constituant un produit de maquillage des cils, de sourcils, de la peau, des ongles ou des cheveux, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de crème de traitement de l'épiderme, de fond de teint, de bâton de rouge à lèvres, de fard à paupières, de 30 fard à joues, de ligneur encore appelé "eye-liner", de mascara, de gel colorant, de vernis à ongles, et se présente sous forme solide ou pâteuse, anhydre ou aqueuse.

35 20. Procédé de protection de l'épiderme humain et des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur la peau ou les cheveux une quantité efficace d'une

composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1 à 18.

21. Utilisation d'un agent antioxydant choisi parmi les polyphénols, à l'exclusion des esters formés à partir de l'acide gallique et de monoalcools aliphatiques, pour diminuer ou inhiber la réaction photoinduite des nanopigments d'oxydes métalliques exposés à la lumière, ces oxydes métalliques étant choisis parmi les oxydes de titane, de zinc, de cérium, de zirconium ou leurs mélanges, ayant un diamètre moyen inférieur à 100 nm, de préférence compris entre 5 et 50 nm.

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 488536
FR 9309907

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 13, no. 399 (C-632)(3747) & JP-A-01 143 824 (KANEBO LTD) * abrégé *	1-3, 12-21
A	FR-A-2 680 466 (FISCHER PHARMACEUTICALS LTD) * le document en entier *	1-21
A	FR-A-2 666 226 (THOREL) * le document en entier *	1-21
A	US-A-5 093 109 (MAUSNER) * le document en entier *	1-21
A	EP-A-0 518 772 (L'OREAL) * le document en entier *	1-21
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
6 Juin 1994		Fischer, J.P.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C12)